

金属錯体によるラジカル重合の開始

大阪大学工学部 稲木 良 昭

合成高分子の領域では、いままでに実に数多くの金属系触媒が用いられてきた。その中には工業的に極めて有用なものがあり、また Ziegler-Natta 系触媒のように、立体特異性重合を開始しうる興味あるものもふくまれている。

一方、生体系では金属をふくんだり、また金属イオンの関与のもとで反応を特異的に進行させる酵素がかなり知られている。このような金属酵素では、金属イオンそのものよりも、それが含まれている高分子自身の存在が触媒活性に対して重要な意味をもつことが充分考えられる。生化学と合成高分子化学との境域研究の一方向として、金属をふくむ触媒系の開発が一つの焦点となりつつあることは最近の傾向でもあり、注目すべきことであろうと思われる。

さて近年、ラジカル重合開始剤として金属を含むものの研究が活発におこなわれてきたが、¹⁾ 一般に金属を含む開始剤は金属単独では開始能力はなく、種々の成分の組合せによって活性となる。したがって重合開始機構は多成分を含むために複雑となり、その解明は困難である。金属を含む開始剤の研究は、錯体化学からのアプローチ²⁻⁵⁾と有機金属からのアプローチ⁶⁻⁸⁾に分けられるが、ここでは錯体化学に近い開始剤について最近の発展をみてみたい。

開始剤となる金属錯体としては、Co, Ce, Cu, Fe, Mn など多くの報告があるが、ここでは Cu(II)錯体による重合開始にかぎり配位子の効果、錯体の安定性などと重合開始活性との

関連について述べてみたい。

金属錯体の触媒作用は生体内の金属の役割との関連で最近特に注目をあびているが、生体内金属の役割に関する Williams⁹⁾, Siegel¹⁰⁾ らの総説にみられるように、Cu(II)錯体は他の金属錯体に比べ最も安定で、生体内で重要な役割をはたしている。¹¹⁾

Cu(II)錯体によるラジカル重合についても数多く報告され¹²⁾ Cu(II)錯体を触媒とする有機反応もその例は多い。Cu(II)錯体によるラジカル重合の開始には、i) Cu(II)錯体による H₂O₂ などの過酸化物の分解、ii) 錯体の酸化還元によるラジカルの生成があげられる。ここでとりあげたのは後者の Cu(II)錯体の還元(分解)によるラジカルの発生と、それによるラジカル重合が主である。また、このような Cu(II)錯体によるラジカル重合では、1) 発生するラジカル種、開始種の解明、2) 配位子の数、性質による錯体の安定性と重合開始活性(重合活性と呼ぶ)との関係、3) 添加物(例えば四塩化炭素(CCl₄)など)の効果、などに注目してゆきたい。

1. アセチルアセトン Cu(II)錯体

Cu(II)錯体によるラジカル重合開始に関して、最も広範に、また詳細に研究されているのはアセチルアセトン(acac)の Cu(II)錯体である。

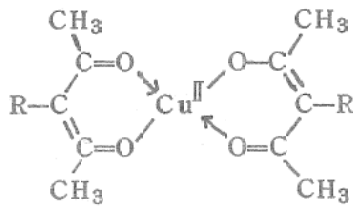
1965年 Kasting,¹³⁾ Bamford¹⁴⁾ らによってアセチルアセトン金属錯体がビニル重合開始

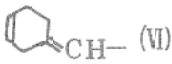
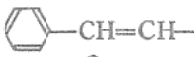

剤として有効であることが見出され、詳細な研究がおこなわれた。これらは $Mn^{III}(acac)_3$ によるものが主で、 $Cu(II)$ 錯体については上原ら、大津らによって研究された。

重合はスチレン(St)の塊状重合、ベンゼン、トルエンなどの非極性溶媒中 $80\sim 100^\circ C$ で行われた。 $Cu(acac)_2$ は不活性であるが、アクロレインダイマーとアセチルアセトンから合成したジヒドロピラン核を含む $Cu(II)$ 錯体(IV)は非常に有効な開始剤であることが見出された。¹⁵⁾

1-1 置換アセチルアセトン $Cu(II)$ 錯体

種々の β -置換アセチルアセトンの $Cu(II)$ 錯体を合成し、置換基の重合活性におよぼす効果を見た。¹⁶⁾



- | | | |
|----|---|--|
| R= | $CH_3CH=CH-$ (I) |  (VI) |
| | $CH_3CH_2CH=CH-$ (II) | CH_3- (VII) |
| |  (III) | C_2H_5- (VIII) |
| |  (IV) | C_3H_7- (IX) |
| | CH_3
CH_3 \ C=CH- (V) | C_4H_9- (X) |

このような $Cu(II)$ 錯体による St の重合の結果、アセチルアセトンの β 位にキレート環と共役する二重結合を有する β - α -アルケニル置換体の $Cu(II)$ 錯体 (I~VI) は、二重結合を飽和した β - α -アルケニル置換体 (VII~X) よりも重合活性が高いことが見出された。 $Cu(II)$ 錯体の安定性は置換基が変わってもあまり変化しないことが、赤外線吸収スペクトル、電子スペクトル、NMR、ポーログラフィなどで確かめ

られた。¹⁷⁾ $Cu(II)$ 錯体の $\pi-\pi^*$ 吸収帯 (~ 276 nm) と d-d 吸収の間において Band III ¹⁸⁾ のすそのふくらみ、もしくは広がりとして観測される吸収帯は、 $Cu(II)$ 錯体の種類によって微妙に変化し、すその広がり大きさの序列は重合活性と結びついている。¹⁹⁾ (図1) しかしこのスペクトルの変化の原因については解明さ

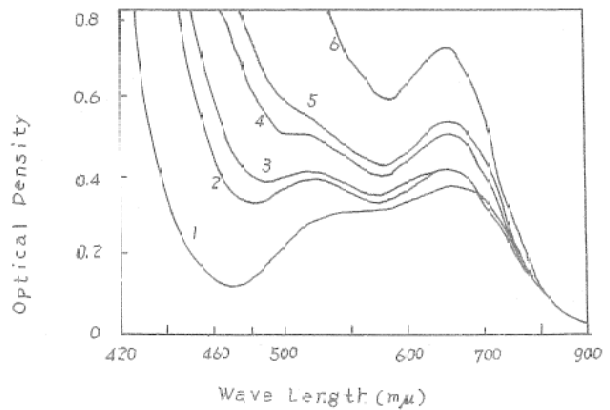
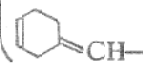
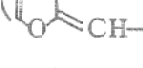

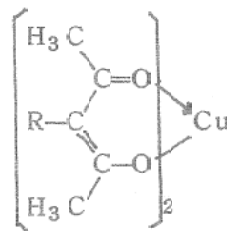
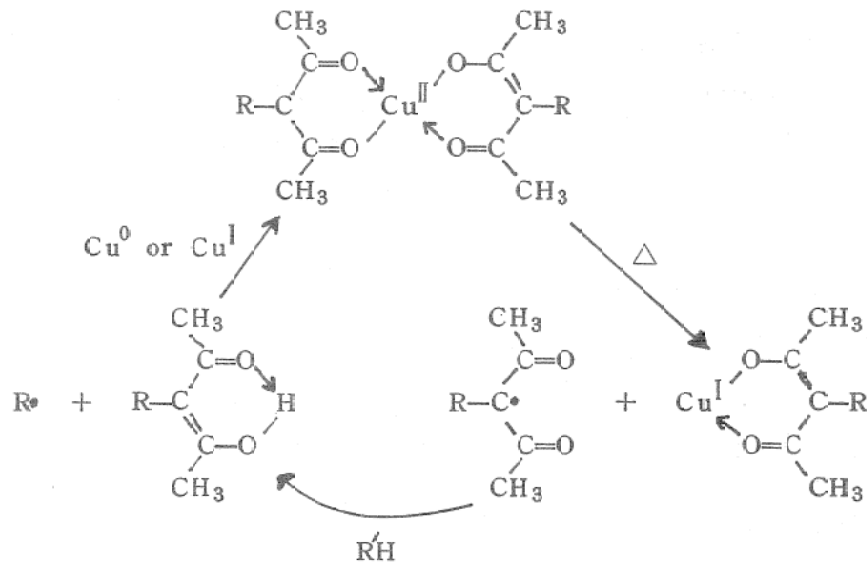


図1 β -置換アセチルアセトンの銅(II)キレートの可視スペクトル

R: 1. H-

- | | |
|----|--|
| 2. | $\left\{ \begin{array}{l} CH_2=CH-CH_2- \\ \text{C}_6H_5-CH_2- \end{array} \right.$ |
| 3. | $\left\{ \begin{array}{l} CH_3- \\ CH_3CH_2- \\ CH_3CH_2CH_2- \\ CH_3CH_2CH_2CH_2- \end{array} \right.$ |
| 4. | $\left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \right.$ C=CH-
 |
| 5. | $\left\{ \begin{array}{l} CH_3CH=CH- \\ CH_3CH_2CH=CH- \end{array} \right.$
 |
| 6. |  |





レドックスサイクル

れていない。アセチルアセトンのCu(II)錯体によるビニル重合の置換基効果については大津らによっても報告された²⁰⁾

ベンゼン中ではアセチルアセトン誘導体のCu(II)錯体は安定であるが、メタノール、ジオキサン中では不安定で、特に β - α -アルケニル置換体は容易に分解し、重合活性の序列と一致した²¹⁾ とくに、これらの系では脱水素を含むレドックスサイクルが存在していることが明らかとなった。

また、ベンゼン中Cu(II)錯体とDPPHとの反応は錯体からのラジカル生成によることが確かめられ、反応性は重合活性の順序と一致した²²⁾

1-2 モノマーの選択性

ジヒドロピラン環をもつCu(II)錯体(IV)を用いたStと種々のビニルモノマーとの共重合結果から、重合はラジカル機構で進むことが確認された。この共重合の結果で興味があるのは、電子受容体モノマーである無水マレイン酸(MAn)が重合を加速することである。これはMAnと錯体との間で分子間化合物を形成する

ためと考えられる^{23, 24)} Cu(II)錯体(IV)は、St < メタクリル酸メチル(MMA) < アクリロニトリル(AN)の順に重合活性は増大した。これはモノマーの電子受容性と一致し、モノマーの錯体への配位を示していると思われる。St-ANの共重合速度はAN/Stモル比によ

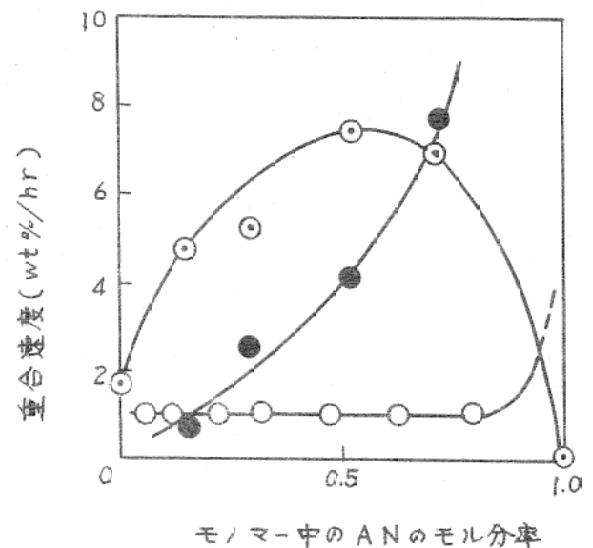
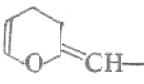


図2 StとANの共重合速度
 ○: 銅キレートII (60°C)
 ●: 銅キレートX (60°C)
 ○: BPO (75°C)

表1 銅キレートによる選択的ビニル重合

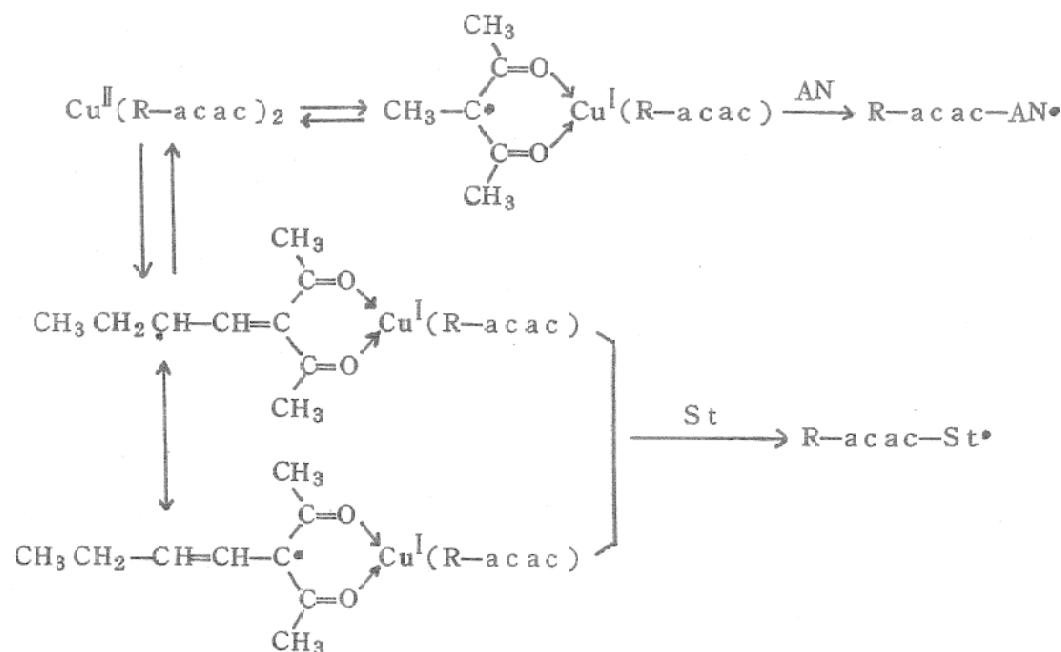
No.	R	St ^a	MMA ^a	AN
		$\times 10^5 \text{mol/l}\cdot\text{sec}$	$\times 10^5 \text{mol/l}\cdot\text{sec}$	$\times 10^5 \text{mol/l}\cdot\text{sec}$
VI	CH ₃ -	0.63	1.44	11.5 b
VII	CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	0.68	1.20	2.71 b
X	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0.89	1.35	3.13 b
I	CH ₃ CH=CH-	2.43	3.61	0
II	CH ₃ CH ₂ CH=CH-	2.61	3.92	0
IV		6.20	18.8	6.14 b
	Mn(acac) ₃	2.36	4.03	0.23 c
	AIBN	7.98	17.5	8.61 d

a [モノマー] = 5.00 mol/l, [開始剤] = 0.01 mol/l, 70°C

b [モノマー] = 5.00 mol/l, [開始剤] = 0.00446 mol/l, 70°C

c [モノマー] = 3.00 mol/l, [開始剤] = 0.005 mol/l, 70°C

d [モノマー] = 5.00 mol/l, [開始剤] = 0.01 mol/l, 45°C



って異常な変化をし(図2)、開始反応へのANモノマーの寄与を示している。

モノマーの選択性はアセチルアセトンCu(II)錯体の置換基によって異なり²⁵⁾表1に示したよ

うに、3位に共役二重結合をもつ錯体はSt、MMAに対して活性で、ANに対しては活性がない²⁶⁾このようにモノマーによって活性が異なるのは、開始種が異なることで説明されている。

1-3 添加物の効果

錯体(IV)によるStの重合で溶媒の変化によって重合活性が変化し、Cu(II)に対する配位能があるアセトニトリルなどで活性が増大した。可視スペクトルも溶媒によって変化し、500~550 nmの減少と550~650 nmの増大が重合活性の増大と一致した(図3)。ピリジンの添加効果では、アセチルアセトンの3位がアルキル基であるCu(II)錯体で重合が加速され、共役二重結合をもつα-アルケニル基で置換したCu(II)錯体では重合の加速はみられなかった²⁷⁾

Bamfordら²⁸⁾はMn(acac)₃による開始機構として、錯体が分解する以前にもとの錯体と平衡関係にある活性種が生成し、それがモ

ノマーや溶媒と反応して錯体の分解が起こるとい機構を提出した。しかし、ピリジンの添加

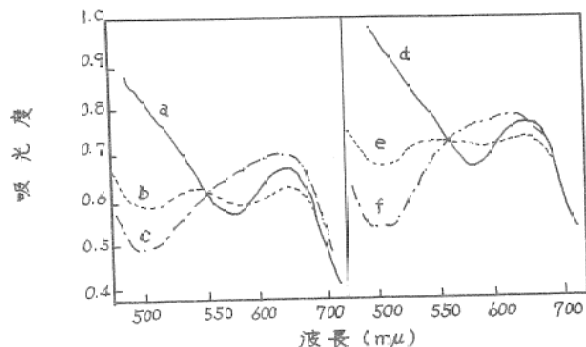
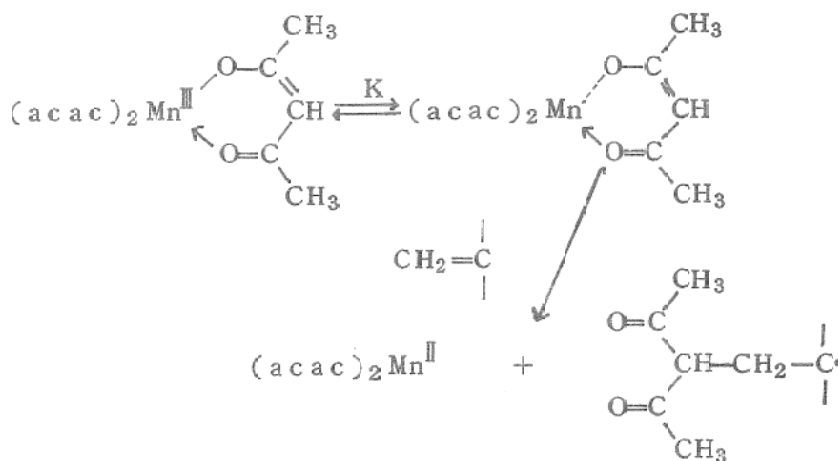


図3 銅キレートIVの可視吸収スペクトルにおよぼす溶媒の影響

a:St b:MMA c:AN d:ベンゼン
e:コハク酸ジエチル f:アセトニトリル

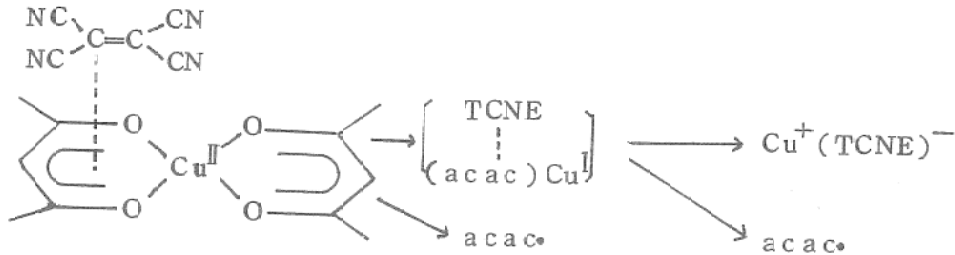
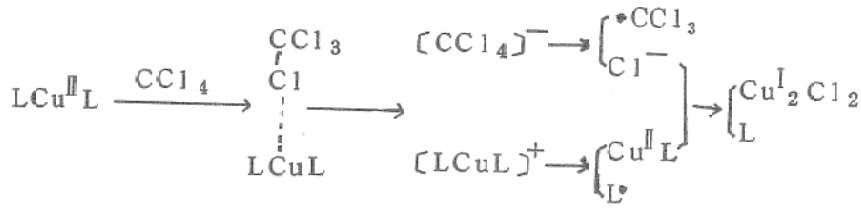


効果から、Cu(II)錯体の場合にはこの機構とは異った錯体内電子移動が考えられた(1-2節の式)。

Cu(II)錯体(IV)によるStの重合において、有機ハロゲン化物、特にCCl₄の添加効果は大きく、重合を加速する。しかし、St-MAnの共重合の場合にはCCl₄の添加効果はなく、興味ある事実である。CCl₄の存在する系での開始機構は、後述する天野らの機構をあてはめ

ている²⁹⁾ここでは錯体内電子移動で生成した配位子ラジカルとCCl₄との反応は考慮されていない。

AN、MAnなど電子受容性モノマーは加速効果があるが、強い電子受容体であるテトラシアノエチレン(TCNE)も重合を加速する。加速効果がみられるのはアセチルアセトンの3位がアルキル基の場合である。単独で高い活性を示す、α-アルケニル置換体では加速がみら



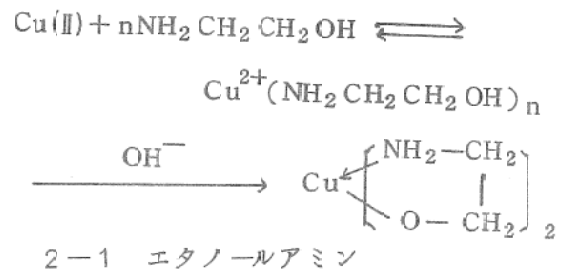
れず抑制作用が少しみられた。この効果はピリジンの添加効果や、ANの重合に対する活性の場合と類似している。しかし、 CCl_4 の添加効果や、MAnの加速効果とは異っている。

TCNEが、 $\text{Cu}(\text{II})$ に配位している配位子と電荷移動錯体を形成して反応が進行する開始機構を推定した。

その他、 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ による重合の添加効果として $\text{CCl}_3\text{-COONH}_4$ ³¹⁾、 α -アリル（p-トルイルスルホニルメチル）ウレタン³²⁾エチレンジアミン、ジメチルスルホキド（DMSO）³³⁾ トリフェニルホスフィン³⁴⁾などが報告されている。

2. アミノアルコール $\text{Cu}(\text{II})$ 錯体

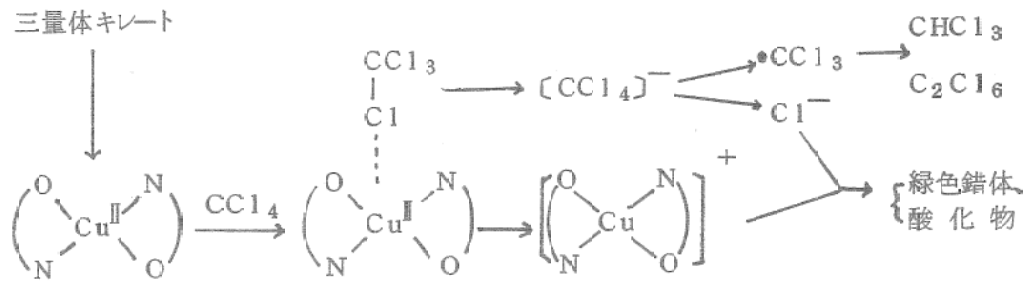
アミノアルコールはアミノ基と水酸基を有し、配位能は前者の方が大きい。もっとも簡単なアミノアルコールはエタノールアミンである。 $\text{Cu}(\text{II})$ に対して4モル以下のエタノールアミンを添加した場合は単座配位子として作用するがこの系に OH^- を加えると $\text{Cu}(\text{II})$ キレートを生成する²⁾



エタノールアミンと CCl_4 による塩化ビニルの重合で $\text{Cu}(\text{II})$ イオンが必要であることがみいだされた³⁵⁾。そこで、あらかじめ[A]、[B]の2種の錯体を合成し、 CCl_4 を添加して塩化ビニル、MMAの重合を行った³⁶⁾。[A]は塩化ビニルの重合に対して不活性で、錯体[B]は活性である。MMAの重合で動力的検討がなされた。可視スペクトルのd-d吸収帯(603nm)は、エタノール中錯体[B]と CCl_4 の混合により消えた。また、 $\text{Cu}(\text{II})$ のESRシグナルも消滅し、 $\text{Cu}(\text{II})$ から $\text{Cu}(\text{I})$ への変化が確かめられた。詳しい報告はないが、錯体の分解により配位子ラジカルが生成するものと思われる。

2-2 ビス(-)ーエフェドリン

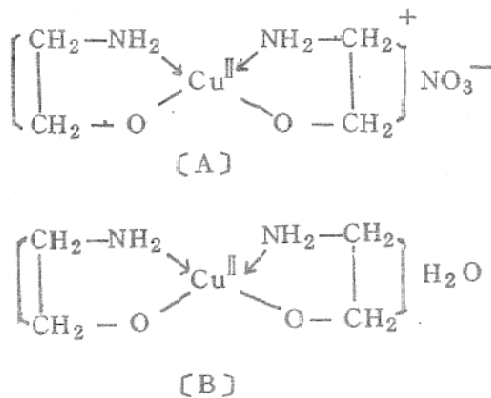
ビス(-)ーエフェドリン(BEP) $\text{Cu}(\text{II})$ 錯体は CCl_4 の存在でStの重合を 60°C で開



始する³⁷⁾ 重合における CCl_4 の次数は 0.3 で、 CCl_4 濃度が錯体濃度よりも高いと 0 次となった。 CCl_4 の次数はエタノールアミン Cu(II) 錯体の場合も同様の結果が得られている。³⁶⁾

BEp-Cu(II) 錯体は X 線解析から結晶構造が決められた。3 分子の錯体が分子間水素結合によって三量体を形成して、再結晶溶媒であるベンゼン、*n*-ヘキサンを 2 分子包接した結晶である。³⁸⁾ この Cu(II) 錯体を CCl_4 に溶解すると赤紫色から緑色に変化し、可視スペクトルの λ_{max} 518nm (三量体) が 710nm に不可逆に変化した。 CCl_4 から CHCl_3 、 C_2Cl_6 が生成し、 BEp からは多量の BEp 塩酸塩と少量の酸化生成物が生成していることが確認された。

このことから、次の反応機構が考えられた³⁹⁾ 錯体の分解によって生成する配位子ラジカルと CCl_4 との反応も考えられると思う。



BEp-Cu(II) の ESR スペクトルは、ベンゼン溶液での四重線が CCl_4 の添加によって一重線に変化し、時間とともにその強度が減少する。このことは三量体から単量体に変化し、続いて Cu(I) に還元されることを示している。⁴⁰⁾

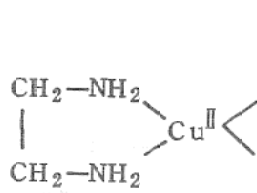
3. アミノ Cu(II) 錯体

アミン類は分光化学系列でみると、金属への配位能が強く、安定な錯体を生成する。たとえば、水溶液中 Cu(II) 1 モルに対してエチレンジアミン (*en*) 1 モルを添加すれば、大部分 $[\text{Cu(OH}_2)_2\text{en}]^{2+}$ となり、2 モルの *en* を添加すると $[\text{Cu(en)}_2]^{2+}$ となる。²⁾ アミン錯体については、構造、性質、安定性などの研究が多く、触媒作用の解明に有用である。

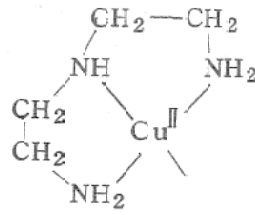
3-1 配位数と活性

過酸化水素 (H_2O_2) の分解に、アミノ Cu(II) 錯体は有効である。この反応に有効な Cu(II) 錯体の配位子の配位数と活性との関係が研究されている。⁴¹⁾

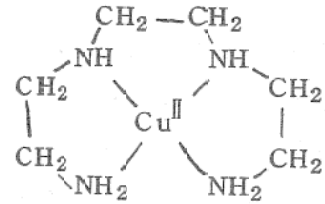
エチレンジアミン (*en*)、ジエチレントリアミン (*dien*)、トリエチレントトラミン (*trien*) の 1:1 Cu(II) 錯体で H_2O_2 の分解反応を行った。活性の順序は $\text{en} > \text{dien} > \text{trien}$ となり、 Cu(II) 錯体に空の配位座が必要であることが示された。同様の結果は *Salicyl phosphate* の加水分解反応で得られ、"residual coordination ability" が Cu(II)



en-Cu(II)



dien-Cu(II)



trien-Cu(II)

錯体の活性を決定する。⁴²⁾

Fe(III)キレートも H_2O_2 の分解を促進する。
trien-Fe(III) は活性が高いが、テトラエチレンペンタミン (tetraen)-Fe(III) は活性がなく、Fe(III) の隣接する 2 座が空いていることが必要である。これは OOH^- イオンが二座配位子としての性質を有しているためと考えられている。⁴³⁾ [II] から [I] への反応が律速である。

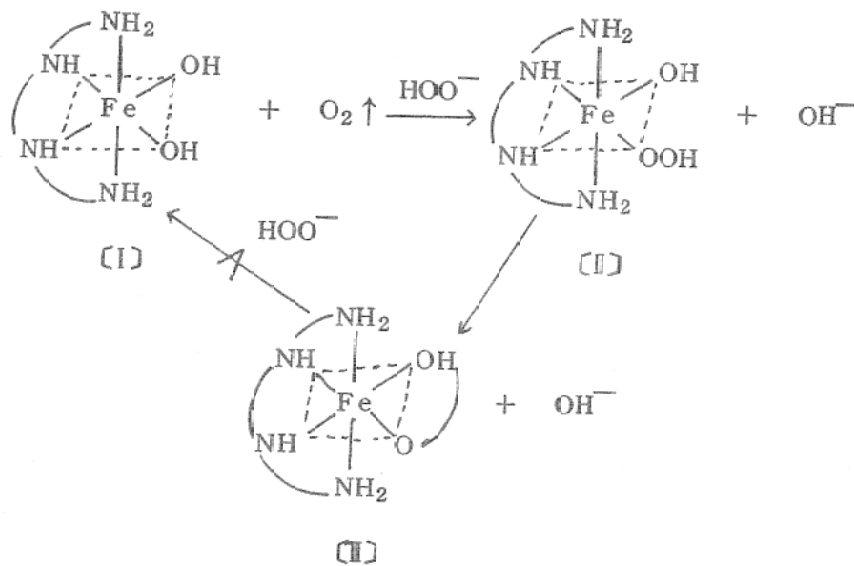
過酸化物の Cu(II) による分解で生成したラジカルを重合に利用する研究もあるが、錯体の構造と活性の関係は詳しく研究されていない。^{44, 45, 46)}

アミン Cu(II) 錯体は水溶液中で CCl_4 の存在でビニルモノマー、特に AN、MMA の重合を開始する。en、dien、trien、tetraen などの Cu(II) 錯体は安定で、水溶液中の安定度定

数が決定されている。このような Cu(II) 錯体の重合活性におよぼす配位数の効果を検討した。

tetraen Cu(II) 錯体を除いて、いずれの 1:1 Cu(II) 錯体でも重合活性はみられない。しかし、Cu(II) イオンに対してアミンが過剰に存在する場合には大きな重合活性を示した。

Cu(II) 錯体は平面四配位構造をとり、この面に対して垂直方向からの配位は非常に弱い。しかし、過剰のアミンが存在すると、五配位、六配位の不安定な錯体が溶液中で存在すると考えられている。したがって、このような不安定な錯体から、または安定な四配位 Cu(II) 錯体と配位にあずからないアミンとの反応で活性種が生じているものと思われる。tetraen-Cu(II) の 1:1 錯体の活性もこのような理由によるものであろう。⁴⁷⁾



活性のみられなかった en, dien, trien の Cu(II) 1:1 錯体に種々のアミンを添加すると、AN の重合が加速された。アルキルアミンの添加効果は、3 級 > 2 級 > 1 級の順序となり、アミンの Cu(II) への配位能とは逆の順序である。添加したアミンのうち、フェニレンジアミンが最も活性であった。これらのことから、中間にアミノラジカルが生成していると考えられる。1:1 Cu(II) 錯体の活性序列は、trien-Cu(II) > dien-Cu(II) > en-Cu(II) > Cu(II) となり、四配位錯体が最も活性である。この結果は H₂O₂ 分解反応に対する活性順序とは逆で、アミンの配位数の増加によって電子移動が容易になるためと考えられる。⁴⁸⁾

3-2 開始機構

アミン Cu(II) 錯体と CCl₄ との反応は 60°C、メタノール中でモノマーが存在しなくても進行する。ESR で Cu(II) 錯体の四重線が時間とともに減少することが認められ、Cu(II) → Cu(I) の速度は重合活性の順序と一致した(図4)。trien-Cu(II) などの 1:1 錯体では Cu(II) の減少は認められず、安定な Cu(II) 錯体と CCl₄

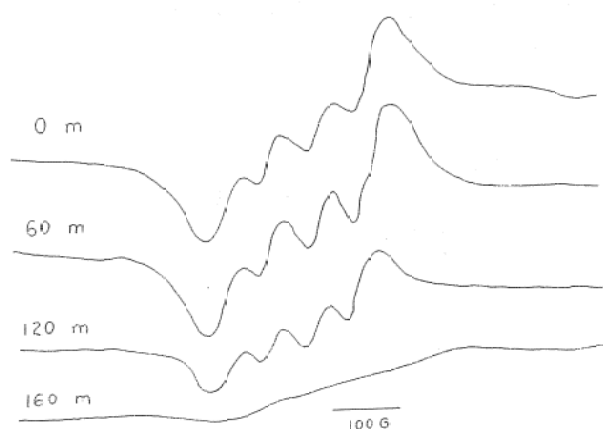


図4 ESR スペクトルの時間変化
trien-Cu(II)-CCl₄
メタノール中、70°C

との反応は起こらないことを示している。生成するラジカル種の確認のために、種々のトラップ剤⁴⁹⁾を用いて反応を行った。ニトロソベンゼンを用いると、たとえば trien-Cu(II)-CCl₄ の系では Cu(II) の吸収の減少とともにスピニアダクトの強い吸収がみられるようになる(図5)。Cu(II) や CCl₄ が存在しなくてもいくぶん反応するようだが、trien-Cu(II) 1:1 錯体では CCl₄ を加えてもスピニアダクトは生成しない。

可視スペクトルでアミン Cu(II) 錯体と CCl₄ との反応をみると反応とともに 600 nm が減少し 400 nm 附近の吸収が増大した。400 nm の

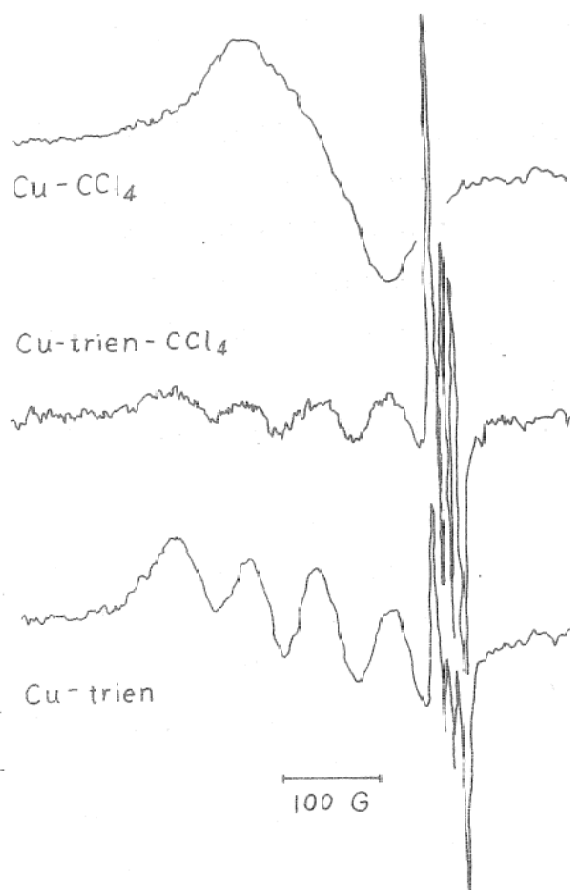
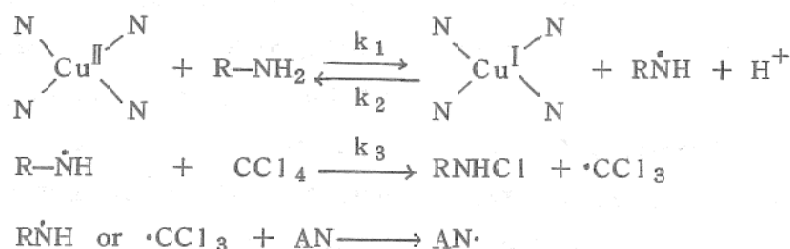


図5 ニトロソベンゼン存在での
trien-Cu(II) の反応



吸収帯の増加は、クプロインによるCu(I)の定量⁵¹⁾の結果からCu(I)錯体によることが確かめられた。dien-Cu(II)錯体の場合のCu(II)→Cu(I)の速度(R_I)は次のようになった。

$$R_I = k[\text{Cu(II)}][\text{dien}][\text{CCl}_4]^0$$

CCl₄濃度が低い場合([CCl₄] < 10[Cu(II)])には、初速度は変わらず反応が早く飽和するのがみられた。

開始反応機構は次のように考えられる。

CCl₄が存在しないと反応が進まず、CCl₄濃度が高いと次数がゼロとなることから、k₁ < k₂ ~ k₃となる。したがってCu(II)がCu(I)になる速度R_Iは次式のように求まる。

$$R_I = k_1[\text{Cu(II)}][\text{R-NH}_2] \left(1 - \frac{k_2[\text{Cu(I)}]}{k_3[\text{CCl}_4]} \right)$$

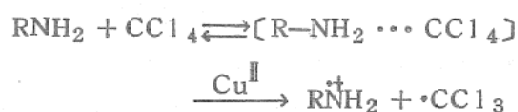
この式は、CCl₄が過剰に存在すれば、

$$R_I = k_1[\text{Cu(II)}][\text{R-NH}_2] \text{ となり、CCl}_4$$

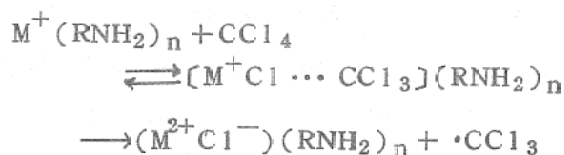
濃度が低いとCCl₄濃度に依存するので実験結果をよく説明できる。この反応機構はBamfordによって提出されたものに類似している²⁹⁾すなわち、平衡関係にある活性種(R-NH)とCCl₄との反応によってCu(II)がCu(I)に変化する。

アミンとCCl₄との反応はよく知られており、Cu(II)イオンによる加速が報告されている。^{52~56)} この反応は、アミンとCCl₄が弱い電荷移動錯体^{57~59)}を形成することから、

アミン-CCl₄錯体がCu(II)イオンによって分解する機構が考えられた。



アミン、Cu(II)、CCl₄の組合せはエチレン、塩化ビニルのテロメリゼーションにも用いられ、その機構は次のように考えられた。^{60~62)}



これらの機構ではCu(II)→Cu(I)の速度におけるCCl₄の次数は説明できず、配位子ラジカルとCCl₄との反応を考えた方が妥当と思われる。

3-3 Cu(II)錯体の安定性と活性

Cu(II)錯体の安定性は重合活性と直接関連しているものと考えられる。エチレンジアミンからヘキサメチレンジアミンに至る、メチレン鎖の長さが異ったジアミンのCu(II)錯体は安定性が低くなってゆく。すなわち、NH₂-(CH₂)_n-NH₂のCu(II)錯体はn=2ではキレート効果で安定化されているが、n=6ではキレート効果はなく単座配位子に近い。このようなジアミンCu(II)錯体のCCl₄存在における、AN、MMAに対する重合活性はn=4のテトラメチ

レンジアミンが最大であった。したがって水溶液中での活性は、安定でも不安定でもよくないことになる。⁶³⁾

水溶液中のアミンCu(II)錯体によるビニル重合はCCl₄を添加しなければほとんど開始されない。しかし、溶媒に非プロトン性溶媒(DMSO, DMF, HMPA, ジオキサン)を用いると、CCl₄が存在しなくてもアミンCu(II)錯体は高い重合活性を示す。DMSO中、50°CでオリゴメチレンジアミンCu(II)錯体によるANの重合を行った結果、やはりテトラメチレンジアミンCu(II)錯体が最大の活性を示した。安定なエチレンジアミンCu(II)錯体は全く重合活性を示さなかった。Cu(II)イオンに対してジアミン濃度を増加すると、ANの重合率は極大を経て減少するので、過剰のアミンがANの配位を抑制すると考えられる。重合を可視スペクトルで追跡すると、600nmのd-d吸収帯が減少し、480nm附近に新しい吸収帯が生じた(図6)。n=5,6のジアミンCu(II)錯体ではANを加えなくても約24時間で錯体が分解し青紫色から緑色に変化した。また、このような錯体

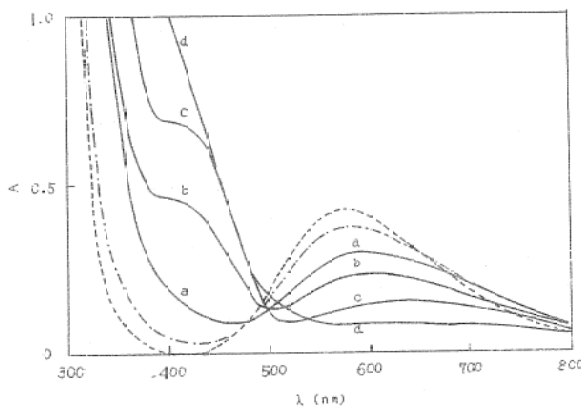


図6 NH₂-(CH₂)₄-NH₂-Cu(II)-AN系の可視スペクトルの変化

Cu: 3.8×10^{-4} , Amine: 1.9×10^{-3} , AN: 0 (···), 3.8M rt (---): 50°C (—) 10 (a), 20 (b), 40 (c), 180 (d) min.

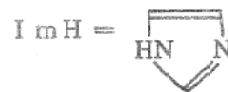
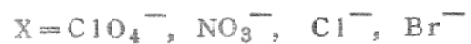
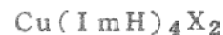
にANを加えた場合には室温で600nmの吸収が減少し、50°Cでは直ちに消滅した。このような変化はアセトニトリルを添加した場合にはみられないことから、ANの二重結合がCu(II)錯体に配位し直ちにCu(I)錯体に還元されると考えられる。

NH₂-(CH₂)_n-NH₂ Cu(II)錯体は、n=2で安定なキレート型錯体を形成し、n=3では歪んだキレート型錯体を形成するが、メチレン鎖が長くなると(n=5,6)ほとんど単座配位子として配位する。ところが、n=4ではキレート型錯体を作ることはできるが、非常に不安定で分解が起りやすく、重合活性が最大になったと思われる。⁶⁴⁾

4. イミダゾールCu(II)錯体

イミダゾール誘導体はヒスチジンなど、ひろく天然に見出され、顕著な生理作用をあらわすものが多い。^{65,66)} イミダゾール(ImH)環の3位の窒素はピリジン窒素と同様にプロトン結合能力をもち、Cu(II)錯体を形成する。種々のイミダゾール錯体が合成、単離されその性質が調べられている。⁶⁷⁾

イミダゾールCu(II)錯体は、DMSO中60°CでANの重合を開始するが、対イオンによってその活性は大きく異っている。活性の序列は、ClO₄⁻ > NO₃⁻ ≧ Cl⁻, Br⁻ = 0となった。

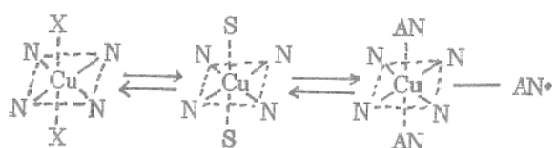


可視スペクトルは対イオンによって異り、NO₃⁻のλ_{max}は650nm、Cl⁻では770nm

(DMSO中)であった。Cu(II)イオンへの配位力は $Cl^- \gg NO_3^-$ で、ImH と Cu(II) が形成する xy 平面からの z 軸上への距離は Cl^- が NO_3^- に比較して著しく短い。すなわち、 NO_3^- は弱く Cu(II) に配位し、四配位平面構造をとっている。また、DMSO 中で、d-d 吸収帯が 20 nm 長波長にシフトすることから、 NO_3^- と DMSO の交換が考えられる。

一方、 Cl^- は Cu(II) に強く配位し、正八面体構造に近く、DMSO との交換も起らない。対イオンが NO_3^- の場合には、AN の添加によって d-d 吸収帯の長波長シフトがみられ、

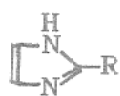
AN の Cu(II) への配位も考えられた。これらのことから、次の反応機構を推定した。⁶⁸⁾



N=ImH: X= NO_3^- , ClO_4^- :

S=DMSO, HMPA

種々の 2 位置換イミダゾール Cu(II) 錯体を合成し、⁶⁹⁾ AN の重合を行うと、その活性は次の順序となった。d-d 吸収帯の λ_{max} と重合



R: Et > Me > Et (4-Me)
> H > C₆H₅

速度の関係は、2-Et-ImH をピークとした山型の関係がえられ、錯体の安定性と重合活性の関係を示している。

重合中の Cu(II) 錯体の変化を可視スペクトルで追跡すると、650 nm の d-d 吸収帯が減少し 480 nm に新しい吸収帯があらわれた。

ESR からこの変化は Cu(II) → Cu(I) の変化に

対応していた。480 nm の吸収は、重合したポリアクリロニトリルを再沈殿により分離してもみられ、ESR、原子吸光分析などからポリアクリロニトリル Cu(I) 錯体であることが確かめられた。650 nm の減少速度、480 nm の増加速度、重合率の間には直線関係がみられた。

Cu(II) の Cu(I) への還元速度は

$$R_D = k[Cu(II)][AN] \quad \text{となった。}^{70)}$$

錯体 $Cu(ImH)_4(NO_3^-)_2$ は St, MMA には不活性で AN の重合を選択的に開始する。

AN の配位が重要であると考えられるが、

CH₃CN, CH₃CH₂CN, C₆H₅CN は添加効果がなく、ビニル基での配位を示唆している。

ポリアクリロニトリルの添加効果は異常であり、重合活性を抑制する。可視スペクトルの 480 nm

の変化は、添加したポリアクリロニトリルや重合率とは無関係で、系内に存在する全ポリマー

量に比例した。また、AN が存在しなくてもポリアクリロニトリルで Cu(II) 錯体の反応がみられ

た。重合の動力学的検討から一分子停止を考

える必要があったが、このようなポリマーキレートが関与した停止反応である可能性がある。⁷¹⁾

5. α-アミノ酸 Cu(II) 錯体

生体関連物質である α-アミノ酸、核酸塩基⁷²⁾

などは安定な金属錯体を形成することが知られている。特に、α-アミノ酸錯体は有機反応にも多く利用されている。一方、α-アミノ酸の

α 炭素は活性であり、ラジカルがここに生成することも ESR で確かめられている。⁷³⁾

α-アミノ酸 Cu(II) 錯体は水溶液中 CCl₄

の添加により AN の重合を開始するが、その活性は低い。活性があるのはヒスチジン、アスパ

ラギンなどの置換基に窒素を含むものであって、グリシン、アラニンなどの Cu(II) 錯体ではまっ

表2 アミノ酸エステル-Cu(NO₃)₂による重合
(50℃, DMSO 溶液)

	重 合 率 (%)	
	MMA	AN
グリシンメチルエステル	5.7	8.1
L-ロイシンメチルエステル	3.0	8.3
L-フェニルアラニンメチルエステル	3.9	5.9
DL-フェニルグリシンメチルエステル	3.3	1.0
グリシンイソプロピルエステル	6.1	9.5
N-メチルグリシンメチルエステル	2.8	12.0
N, N-ジメチルグリシンメチルエステル	1.1	0.
β-アラニンメチルエステル	3.1	12.6
メチル-γ-アミノ-n-ブチラート	0.9	8.4
メチル-ε-アミノカプロエート	0.7	14.1
イソブチルアミン	1.9	22.1

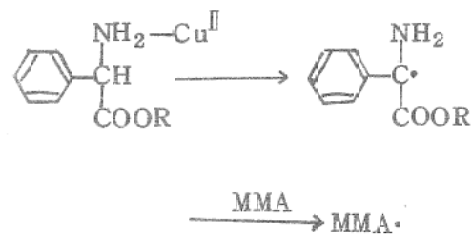
[MMA] 3hr, [AN] 1hr.

たく活性がない。しかし、これらのα-アミノ酸を、trien-Cu(II) 1:1 錯体に添加すれば、重合活性は高くなる。⁴⁸⁾

DMSO 溶液では、α-アミノ酸 Cu(II) 錯体はやはり不活性であるが、α-アミノ酸エステル Cu(II) 錯体は非常に活性で AN、MMA の重合を開始する。重合挙動はイミダゾール Cu(II) 錯体による重合の場合と類似し対イオン、溶媒の影響が大きい。異っている点は、α-アミノ酸エステル Cu(II) 錯体が MMA の重合に対しても活性であることである。⁷⁴⁾

種々のアミノ酸エステル Cu(II) 錯体の重合活性は MMA、AN に対して異った結果を与え、開始種が異ると考えられる(表2)。グリシン、ロイシン、フェニルアラニンの順に置換基が大きくなると錯体は不安定となり、MMA、AN いずれの重合率もやや低下するのがみられた。α-フェニルグリシンは特異的で MMA に対する活性は変わらず、AN に対する活性だけが極端に低下した。この Cu(II) 錯体は非常に不安定で

DMSO に溶解することにより、直ちに分解が始まる。フェニル基による安定化がα-炭素ラジカルの生成を促進し、このラジカルにより MMA が重合を開始すると思われる。一方 AN はこのラジカルに対しては反応性が低いために開始しない。

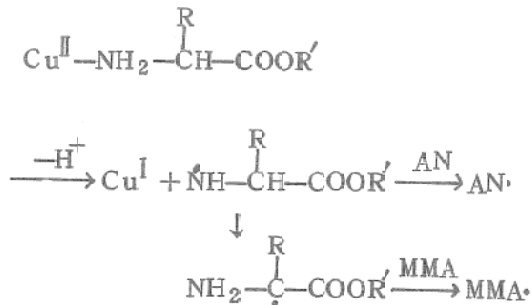


α-アミノ酸エステルのエステル基は、可視スペクトル、重合速度に影響がなく、錯体形成や重合開始にはエステル基の寄与がないといえる。

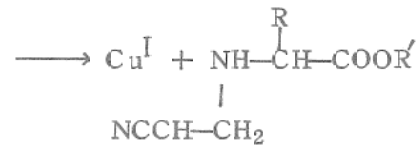
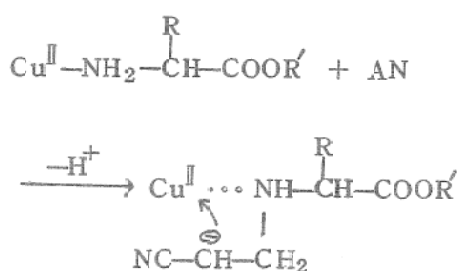
アミノ基にメチル基を導入すると MMA に対する活性が抑えられ、AN に対する活性は逆に高まった。N, N-ジメチル体では錯体生成がほとんどみられず、MMA、AN いずれに対しても

不活性である。アミノ基にアルキル基を置換してゆくと錯体の安定性は低下してゆくが、窒素の塩基性は増大する。N-メチル体でANに対する活性の増大がみられたのは、アミノラジカルの安定性が増大し、ANがアミノラジカルと反応するとすれば理解できる。

α , β , γ , ϵ -アミノ酸エステルCu(II)錯体による重合では、MMAの重合率がこの順序で減少し、 γ , ϵ -では活性がほとんどない。 α -アミノ酸における α 炭素の活性化がMMAの重合には必要で、ここでも炭素ラジカルによるMMAの開始が示された。一方、ANに対する重合活性は $\alpha \rightarrow \epsilon$ となるにしたがって高まり、エステル基のないイソブチルアミンCu(II)錯体が最も活性が高い。このことからANは窒素ラジカルで開始すると考えられる。したがって開始反応の機構は次のようになる。⁷⁵⁾



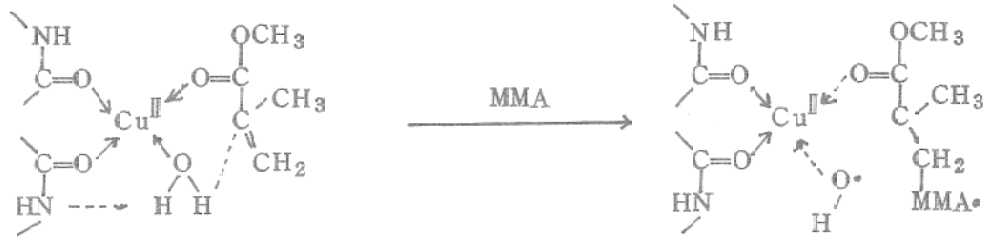
グリシンCu(II)錯体とANとの反応で容易にシアンエチル化が起ることから⁷²⁾アミノ基のANへの付加の後に電子移動が起ることも考えられる。



α -アミノ酸エステルCu(II)錯体は水溶液中では加水分解が⁷⁷⁾またDMSO中では縮合によるオリゴマーの生成⁷⁸⁾が知られている。DMSO中 α -アミノ酸エステルCu(II)錯体による重合では、まずオリゴマーが生成し、このオリゴマーCu(II)錯体による重合開始の可能性はある。しかし、グリシンのオリゴマーを合成し、そのCu(II)錯体による重合も試みられたが、重合活性はみられなかった。⁷⁵⁾

6. 高分子Cu(II)錯体

生体系に含まれる金属イオンの役割はさまざまであるが、たいていタンパク質や核酸のような高分子に結合して生体反応に関係している。たとえば、テトクロム系による電子伝達的作用や、ヘモグロビンによる酸素運搬の機能は、効率的にデザインされたすぐれた高分子金属系と考えることができよう。このようなことから高分子金属錯体の触媒作用について最近特に注目され、研究が行われている。⁷⁹⁾高分子金属錯体では低分子金属錯体としての性質以外に、隣接基効果、高分子鎖の広がり、配向など錯体を取りまく“場”を考慮する必要がある。これらは高分子金属錯体における高分子効果である。高分子金属錯体の安定性⁸⁰⁾構造などの研究は行われているが、錯体を取りまく場の効果(例えば金属酵素における活性部位を取りまくタンパク質部分の役割)についてほとんど解明されていない。したがって、高分子金属錯体における高分子効果は、これからの重要なテーマであるといえよう。



6-1 ナイロン

これまでに絹、セルロースなどの天然高分子や、ナイロンなどの合成高分子が MMA の重合を開始することが知られている⁸¹⁾ 放射化分析の結果、このような高分子に含まれる微量の金属、特に Cu が重合の開始に関与していると考えられた⁸²⁾ ナイロンに含まれている Cu を除くと重合活性が低下し、Cu(II)イオンを添加すると再び活性が高くなることから、Cu(II)イオンが開始に必要であることが示された^{83, 84)} 重合開始機構は次のように推定された⁸⁵⁾

セルロースによる重合開始にも Cu(II)イオンの必要性が示された^{86, 87)} これらの開始系ではいずれも CCl₄ の添加が重合を著しく加速する⁸⁶⁾

できるだけ Cu(II)イオンを含まないナイロン-6 を合成し、これに Cu(II)イオンを添加して重合を行った。MMA の重合率は Cu(II)イオン濃度、ナイロン量に比例して増加することが確かめられた。また、CCl₄、H₂O は必要だが、過剰に存在しても重合率は変化しない⁸⁹⁾

いずれもナイロン Cu(II)錯体が開始に関与することは確かめられたが、Cu(II)錯体の配位子、構造などは解明されておらず、開始反応の機構を決めることは困難であろう。

ナイロン-6 の最少単位である ε-アミノカプロン酸 Cu(II)錯体でも CCl₄ の存在で MMA、AN に対して少し活性を示す。しかし、モノマー < ダイマー < トリマー < テトラ

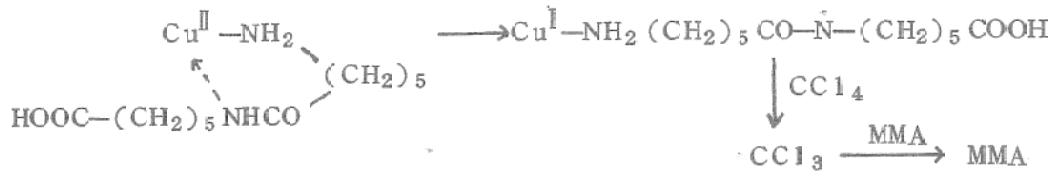
マーとオリゴマーの重合度が増すにしたがって重合活性は著しく増加する(表 8)。環状オリゴマー、N-置換オリゴマーでは重合活性が著しく低下し、末端アミノ基が重要であることがわかる。モノマーと環状モノマーを比較すると、

表 8 オリゴアミド、Cu(II)、CCl₄ による MMA の重合 (85°C, 5 hr)

	重合率 (%)		
	線状	環状	N-置換
モノマー	14.8	5.0	—
ダイマー	100.	9.8	13.2
トリマー	100.	—	13.0

アミド結合だけでも活性があるが、アミノ基の活性はその約 2 倍高くなっている。ところが分子内にアミノ基とアミド基を有するダイマーでは相乗効果があらわれ、重合活性は著しく増大する。モノマーおよびダイマー Cu(II)錯体の可視スペクトルはほとんど変化がなく、組成は 1:1 錯体であった。したがって、ダイマー Cu(II)錯体でもアミノ基が Cu(II)に配位していることが確かめられた。(ε-アミノカプロン酸 Cu(II)錯体は、単座配位型錯体を形成している⁹⁰⁾)

これらのことから、オリゴマー Cu(II)錯体による開始機構は次のように推定される⁹¹⁾ しかしナイロン-6 の合成中に混入した微量の Cu(II)による重合開始にこの機構が適用されるかはわからない。おそらく、この場合には高分子鎖の

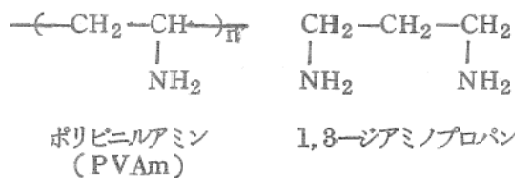


アミド結合がCu(II)に配位した錯体と思われる。

6-2 ポリビニルアミン

錯体構造の明らかにされた高分子金属錯体による触媒作用も研究されており、おもにポリ- α -アミノ酸Cu(II)についてなされている。⁷⁹⁾ 重合活性については、アセト酢酸エステル単位をもつ高分子Cu(II)錯体によるSt, MMA, ANの重合が行われたが、高分子効果については触れられていない。⁸²⁾

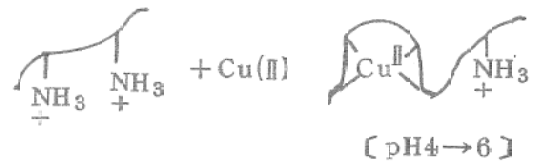
ポリビニルアミン(PVAm) Cu(II)錯体^{93, 94)}の水溶液にCCl₄を添加してAN, MMAの重合を60°Cで行うと、高収率でポリマーが得られ低分子Cu(II)錯体(1,3-ジアミノプロパン)よりも活性が高かった。高分子金属錯体による加速効果がみられた。



PVAm-Cu(II)錯体による重合の温度変化からの、アレニウスプロットは直線とならず、高分子鎖の配向の自由度が重要であることを示している。⁹⁵⁾

重合活性のpH依存性は興味ある結果が得られている。重合系のpHによって重合活性は変化し、pH8附近で極大を示すが、さらにpHが高くなると活性は著しく高まった(図7)。PVAm-Cu(II)錯体のpH滴定の結果から、⁹⁶⁾ pH-重合活性の関係が解明された。pH4か

ら8まではCu(II)錯体が形成されるが、未配位窒素は-NH₃⁺であるために開始反応は進行せず、重合活性は低い。pH6→10では未配位



の-NH₃⁺が-NH₂に解離し、-NH₂とCu(II)錯体との反応によって重合活性が増大する。-NH₃⁺の解離にともなって高分子鎖の収縮や集合が起り、反応が抑制されるようになる。pH滴定結果から求めた未配位-NH₂濃度の増加は重合活性の増加と類似している(図7)。pH10以上ではOH⁻濃度が上昇し、重合活性の増大と一致する。重合速度の対数とpHの間には直線関係が成立することから、OH⁻の効

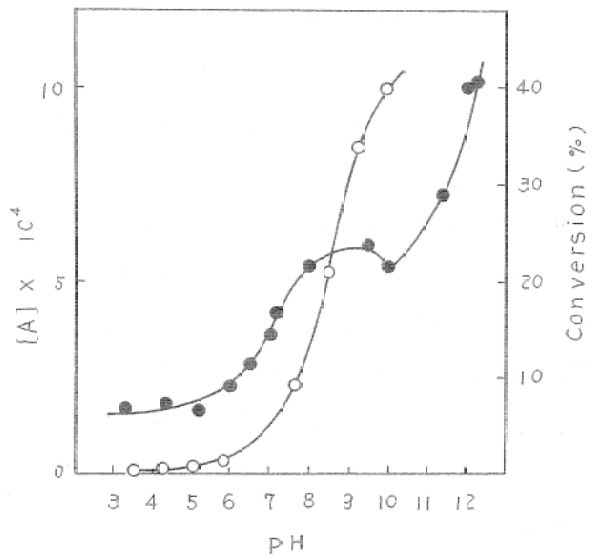
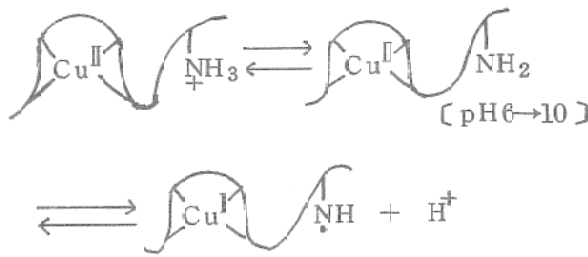


図7 PVAm-Cu(II)によるANの重合率と-NH₂濃度
● 重合率, ○ -NH₂濃度[A]



果は H⁺との反応で窒素ラジカルの生成を促進するか、OH⁻の Cu(II) への配位によって Cu(II)→Cu(I)を促進するかのいずれかと思われる⁹⁶⁾

その他、アミン錯体型樹脂と CCl₄ による MMA の重合も 報告されているが錯体の構造とは関連づけられていない⁹⁷⁾

6-3 ポリビニルアルコール

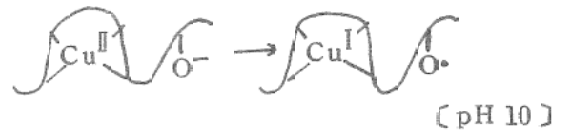
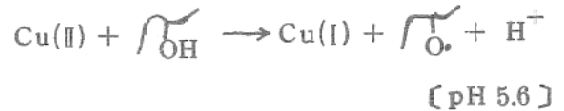
セルロース、ポリサッカライド⁹⁸⁾などは Cu(II)イオン、CCl₄の存在でビニル重合を開始するが、錯体の構造と重合活性との関係は明らかにされていない。合成高分子であるポリビニルアルコール (PVA) の Cu(II)錯体は詳細な研究があるので、^{99~106)} PVA-Cu(II)錯体の重合活性の考察に利用できる。

PVA-Cu(II)錯体は水溶液中 CCl₄の添加によって、MMA, St の重合を開始する。しかし、AN に対する活性はなく、PVAm-Cu(II)錯体による重合とは異った結果がえられた。

MMA, St の重合に対する PVA-Cu(II)錯体の活性は pHによって変化し、PVAm-Cu(II)錯体の場合と類似している。しかし、PVA-Cu(II)錯体の場合には、pH 5.6→8.0の活性の増大が錯体濃度の増加と一致した。この相違は PVAと PVAm とでは錯体の安定性が異なるためであろう。

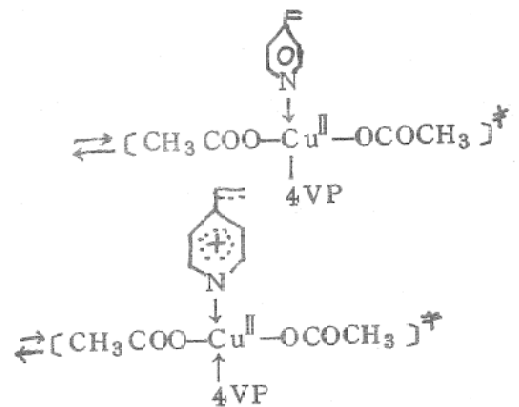
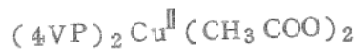
PVA-Cu(II)錯体、CCl₄による MMA の重合で特徴的なことは中性塩 (NaCl) の添加効果である。PVA 水溶液に CuCl₂を加える

と pH 5.6 であり、錯体はほとんど形成されていない。にもかかわらず、MMA に対する重合活性は非常に高い。この pH 5.6 の系に NaCl を添加すると PVA が塩折され、重合活性は全くなくなる。一方、pH 10 では Cu(II)錯体が形成されているが、NaClを添加しても重合活性に変化がみられない。pH 10 以上で高分子錯体が沈殿するようになってあまり重合活性に変化がみられない。また、pH 10における重合のみかけの活性化エネルギーは pH 5.6 の値に比べて大きな値となった。これらのことから pH 5.6 では Cu(II)イオンと PVA の反応は分子間反応で進み、pH 10 では高分子鎖内で反応が進みラジカルが生成すると推定される。¹⁰⁷⁾



7. その他の Cu(II)錯体

モノマーであり配位子ともなりうるビニルピ



→ 重合開始

リジンはメタノール中酢酸銅によって重合する。重合開始機構は次のように考えられた。¹⁰⁸⁾

Cu 錯体による重合で重要なものとして酸化カップリングがあるが¹⁰⁹⁾ ここではビニル重合だけに限った。

8. おわりに

重合開始に用いられている金属錯体は数多く知られている。ここではそのうちの一部にすぎないCu(II)錯体について、錯体の構造と重合開始活性との関係をまとめてみた。Cu(II)錯体による開始の反応機構についての一般的な解釈は困難で条件によって異なっていることがわかる。特に高分子金属錯体については、生体内金属の役割とも関連して今後研究すべき多くの問題を残していると思われる。

文 献

- 1) S. Tazuke "Progress in Polymer Science Japan"; vol. 1. p69, Kodansha Ltd (1971).
- 2) 中原昭次編, 化学の領域増刊, **79** 南江堂 (1967).
- 3) 坂口武一, 上野景平編, 金属キレート, I, II, III, 南江堂 (1967).
- 4) 柴田村治, 中原昭次編, 化学の領域増刊, **90**, 南江堂 (1970).
- 5) M. M. Jones, "Ligand Reactivity and Catalysis," Academic press, New York (1968).
- 6) 青木修三, 化学, **23**, 207 (1968).
- 7) 森 与一, 辻 二郎, 化学の領域, **27**, 197 (1973).
- 8) 大塚齊之助編, 化学の領域増刊, **89**, 南江堂 (1970).
- 9) R. J. P. Williams, Endeavour, **26**, 96 (1967).
- 10) H. Siegel, D. B. McCormick, Accounts of Chem. Res., **3**, 201 (1970).
- 11) J. Peisach, P. Aisen, W. E. Blumberg, "The Biochemistry of Copper," Academic press, New York (1966).
- 12) 井本 稔, 化学増刊, **53**, 23 (1972).
- 13) E. G. Kasting, H. Naarmann, H. Reis, C. Berding, Angew. Chem., **77**, 813 (1965).
- 14) C. H. Bamford, D. J. Lind, Chem & Ind., **1965**, 1627.
- 15) 上原 赫, 西 敏孝, 松村武明, 田村幸雄, 村田二郎, 工化, **79**, 191 (1967).
- 16) 上原 赫, 松村武明, 西 敏孝, 田村幸雄, 村田二郎, 工化, **69**, 2027 (1966).
- 17) 上原 赫, 松村武明, 村田 祐, 田中 誠, 村田二郎, 工化, **72**, 1825 (1969).
- 18) J. P. Fackler, F. A. Cotton, D. W. Barum, Inorg. Chem., **2**, 97 (1963).
- 19) K. Uehara, M. Tanaka, N. Murata, Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 3029 (1968).
- 20) 大津隆行, 西川幸利, 工化, **72**, 1886 (1969).
- 21) 上原 赫, 田中 誠, 村田二郎, 工化, **70**, 1564 (1967).
- 22) K. Uehara, M. Tanaka, N. Murata, Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 3034 (1968).
- 23) 上原 赫, 西 敏孝, 栗花落武明, 田村幸雄, 村田二郎, 工化, **70**, 750 (1967).
- 24) 上原 赫, 西 敏孝, 片岡仁孝, 村田二郎, 工化, **70**, 1945 (1967).
- 25) 大津隆行, 三崎敏一, 工化, **72**, 1412 (1969); **71**, 2041 (1968).
- 26) 上原 赫, 片岡仁孝, 亀井清弘, 田中 誠, 村田二郎, 工化, **72**, 1831 (1969).
- 27) 上原 赫, 片岡仁孝, 田中 誠, 村田二郎, 工化, **72**, 754 (1969).
- 28) C. H. Bamford, F. R. S. Lind, D. J. Lind, Proc. Roy. Soc., **A 302**, 145 (1968).
- 29) 上原 赫, 西 敏孝, 松村武明, 田村幸雄, 村田二郎, 工化, **70**, 755 (1967).
- 30) 上原 赫, 片岡仁孝, 田中 誠, 村田二郎, 工化, **73**, 1050 (1970).
- 31) C. H. Bamford, V. J. Robinson, Polymer, **7**, 573 (1966).
- 32) H. V. Brachel, F. Engelhardt, Makromol. Chem., **124**, 19 (1969).

- 33) C.H. Bamford, A.N. Ferrar, Proc. Roy. Soc., A, 321, 425 (1971).
- 34) T. Shono, Y. Yamashoji, K. Shinra, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 2007 (1972).
- 35) K. Takemoto, M. Sasabe, M. Imoto, Makromol. Chem., 125, 2473 (1970).
- 36) M. Sasabe, M. Kinoshita, M. Imoto, Makromol. Chem., 140, 55 (1970).
- 37) J. Barton, F. Szöcs, J. Nemcek, Makromol. Chem., 124, 38 (1969).
- 38) Y. Amano, T. Uno, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1363 (1964).
- 39) 天野慶美, 宇野豊三, 日化, 86, 1105 (1965).
- 40) J. Barton, F. Szöcs, J. Nemcek, Makromol. Chem., 124, 23 (1969).
- 41) H. Siegel, Angew. Chem., 81, 161 (1969).
- 42) R. C. Courtney, R. L. Gustafson, S. J. Westerbach, H. Hyytinen, S. Chaberek, A. E. Martell, J. Am. Chem. Soc., 79, 3030 (1957).
- 43) J. H. Wang, J. Am. Chem. Soc., 77, 4715 (1955).
- 44) J. A. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 85, 1958 (1963).
- 45) M. E. Müller, J. Polymer Sci., 58, 1009 (1962).
- 46) C. C. Menon, S. L. Kapur, J. Polymer Sci., 54, 45 (1961).
- 47) Y. Inaki, M. Ishiyama, K. Takemoto, Makromol. Chem., 160, 127 (1972).
- 48) Y. Inaki, M. Ishiyama, K. Takemoto, Angew. Makromol. Chem., 27, 175 (1972).
- 49) 佐藤恒之, 大津隆行, 生産と技術, 24, 22 (1972).
- 50) 稲木良昭, 石山正信, 竹本喜一, 第20回高分子年次大会 (1972).
- 51) K. L. Cheng, R. H. Bray, Anal. Chem., 25, 655 (1953).
- 52) M. Asscher, D. Vofsi, J. Chem. Soc., 1961, 2261.
- 53) M. Asscher, D. Vofsi, J. Chem. Soc., 1963, 1887.
- 54) M. Asscher, D. Vofsi, J. Chem. Soc., 1963, 3921.
- 55) M. Asscher, D. Vofsi, J. Chem. Soc., 1964, 4962.
- 56) J. R. Lindsay Smith, Z. A. Malik, J. Chem. Soc. (B), 1970, 617.
- 57) D. P. Stevenson, G. M. Coppinger, J. Am. Chem. Soc., 84, 149 (1962).
- 58) G. Heubleim, Z. Chem., 5, 305 (1965).
- 59) K. M. C. Davis, M. F. Farman, J. Chem. Soc., (B), 1967, 28.
- 60) T. Asahara, C. C. Wu, 工化, 72, 1562 (1969).
- 61) T. Asahara, M. Seno, C. C. Wu, 工化, 72, 1822 (1969).
- 62) T. Asahara, M. Seno, C. C. Wu, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 1127 (1970).
- 63) 稲木良昭, 日比野那男, 竹本喜一, 第17回高分子研究発表会(神戸), (1972).
- 64) 稲木良昭, 中川修一, 竹本喜一, 第18回高分子研究発表会(神戸), (1973).
- 65) 竹本喜一, 化学, 23, 436 (1968).
- 66) 清水剛夫, 化学の領域, 27, 56 (1973).
- 67) W. J. Eilbeck, F. Holmes, A. E. Underhill, J. Chem. Soc. A, 1967, 757.
- 68) 白井汪芳, 長友康晴, 稲木良昭, 竹本喜一, 第26春季年会, (1973).
- 69) 白井汪芳, 稲木良昭, 竹本喜一, 投稿予定.
- 70) 白井汪芳, 稲木良昭, 竹本喜一, 第22回高分子年次大会, (1973).
- 71) 白井汪芳, 稲木良昭, 竹本喜一, 投稿予定.
- 72) 竹本喜一, 白井汪芳, 化学の領域, 27, 44 (1973).
- 73) R. Poupko, A. Loewenstein, O. L. Silver, J. Am. Chem. Soc., 93, 580 (1971).
- 74) K. Takemoto, K. Azuma, K. Nakamichi, Makromol. Chem., 150, 51 (1971).
- 75) K. Azuma, Y. Inaki, K. Takemoto, Makromol. Chem., 166, 189 (1973).
- 76) T. Shono, Y. Yamashoji, K. Shinra, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 192 (1970).
- 77) H. Kroll, J. Am. Chem. Soc., 74, 2036 (1952).
- 78) D. A. Buckingham, L. G. Marzilli, A. M. Sargeson, J. Am. Chem. Soc.,

- 89, 4539 (1967).
- 79) 旗野昌弘, 化学増刊, **51**, 225 (1971).
- 80) H.P.Gregor, L.B.Luttinger, E.M.Loebler, J.Phys. Chem. **59**, 34 (1958).
- 81) 井本 稔, 有合 協, **29**, 837 (1971): K.Takemoto, M.Imoto, Cell. Chem. and Technology, **3**, 347 (1969).
- 82) K.Takemoto, M.Kondo, T.Iwasaki, M.Imoto, Makromol. Chem., **112**, 110 (1968).
- 83) M.Yoshinaga, M.Kinoshita, M.Imoto, Angew. Makromol. Chem. **6**, 57 (1969).
- 84) M.Yoshinaga, M.Kinoshita, M.Imoto, 工化, **74**, 1921 (1971).
- 85) M.Imoto, A.Tanaka, K.Ueno, K.Takemoto, Angew. Makromol. Chem., **18**, 55 (1971).
- 86) M.Imoto, K.Takemoto, H.Sutch, Makromol. Chem., **110**, 31 (1967).
- 87) M.Imoto, M.Kinoshita, Y.Iki, J. Macromol. Sci. Chem., **A5**, 287 (1971).
- 88) 竹本喜一, 大槻建樹, 高分子, **15**, 964 (1966).
- 89) T.Takata, K.Takemoto, Angew. Makromol. Chem., **19**, 1 (1971).
- 90) A.Nakahara, J.Hidaka, R.Tsuchida, Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 925 (1956).
- 91) K.Takemoto, T.Takata, Y.Inaki, J.Polymer. Sci., A-1, **10**, 1061 (1972).
- 92) 三崎敏一, 大津隆行, 工化, **74**, 1005 (1971).
- 93) Ph.Teyssie, C.Decoene, M.T.Teyssie, Makromol. Chem. **84**, 51 (1965).
- 94) Ph.Teyssie, Makromol. Chem., **66**, 133 (1963).
- 95) Y.Inaki, K.Kimura, K.Takemoto, Makromol. Chem., 印刷中.
- 96) K.Kimura, Y.Inaki, K.Takemoto, Makromol. Chem., 投稿中.
- 97) K.Koyama, J.Polymer Sci., A-1, **10**, 2601 (1972).
- 98) 李 啓雨, 大内辰郎, 井本 稔, 第21回高分子討論会 (1972).
- 99) 北条舒正, 白井汪芳, 阪田一彦, 福田雅修, 工化, **73**, 130 (1970).
- 100) 北条舒正, 白井汪芳, 信吉 修, 工化, **74**, 1209 (1971).
- 101) 北条舒正, 白井汪芳, 日化, **1972**, 1316.
- 102) 北条舒正, 白井汪芳, 中条隆雄, 日化, **1972**, 1518.
- 103) 白井汪芳, 北条舒正, 日化, **1972**, 1954.
- 104) 白井汪芳, 北条舒正, 日化, **1972**, 2223.
- 105) 白井汪芳, 日化, **1973**, 390.
- 106) 白井汪芳, 日化, **1973**, 384.
- 107) K.Kimura, Y.Inaki, K.Takemoto, Makromol. Chem. 投稿中.
- 108) S.Tazuke, S.Okamura, J. Polymer Sci., A-1, **4**, 141 (1966).
- 109) 庄野利之, 高分子, **18**, 374 (1969).